This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 051 821 A1

| 12) | EUROPÄISCHE | PATENTANMELDU | NG |
|-----|--------------------|----------------------|----|
| | | - CATELLIAMINE 17636 | Vι |

- ② Anmeldenummer: 81109215.4
- 2 Anmeldetag: 29.10.81

(5) Int. Cl.³: **C 04 B 41/32**, C 04 B 25/02, B 05 D 5/06

30 Priorität: 06.11.80 DE 3041794

- Anmelder: DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, Patentabteilung Postfach 1209, D-5210 Troisdorf, Bez. Köln (DE)
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.05.82 Patentblatt 82/20
- 84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE
- Erfinder: Becker, Josef, Im Grund 2, D-5206 Neunkirchen-Seelscheid 1 (DE) Erfinder: Simon, Manfred, Dr., Schellenberg 17, D-5216 Niederkassel (DE) Erfinder: Spless, Karl-Heinz, Schwellenbach, D-5203 Much (DE) Erfinder: Weiss, Richard, Dr., Stresemannstrasse 16, D-5210 Troisdorf (DE)
- Werfahren zum Herstellen von dessinierten Formkörpern aus einer härtbaren Masse auf Basis duroplastischer Kunststoffe.
- Terfahren zum Herstellen von dessinierten Formkörpern, wobei ein Grundkörper aus einer härtbaren Masse auf Basis von duroplastischen Kunststoffen mit Härtern oder in Kombination mit anorganisch härtenden Systemen, inerten Füllstoffen sowie ggf. Beschleunigern, Farbmitteln und weiteren Hilfsstoffen durch Gießen und/oder Formpressen hergestellt wird und mit einer Oberflächenschicht aus einem härtbaren Lackharz und einer Kunstglasur versehen wird.

1

Troisdorf, den 27. Okt. 1981 OZ 80079 MG/Bd

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT Troisdorf Bez. Köln

Troisdori Bez. Koln

Verfahren zum Herstellen von dessinierten Formkörpern aus einer härtbaren Masse auf Basis duroplastischer Kunststoffe

Die Erfindung befaßt sich mit einem Verfahren zum Herstellen von dessinierten Formkörpern, wobei ein Grundkörper aus einer härtbaren Masse auf Basis von duroplastischen Kunststoffen sowie ggf. Härtern oder in Kombinationmit anorganisch härtenden Systemen, inerten Füllstoffen und ggf. Beschleunigern, Farbmitteln und weiteren Hilfsstoffen durch Formpressen hergestellt wird und ggf. mit einer Oberflächenschicht aus einem härtbaren Lackharz versehen wird sowie hierdruch hergestellte Formkörper.

Aus der französischen Patentschrift 21.26 538 sind bereits Fliesen oder Platten für Fußboden- und Wandbeläge bekannt, die aus mit Polyester oder Epoxydharz gebundenen zerkleinertem Steinzeug und Keramikabfällen bestehen. Durch 25 Zusatz von organischen Farbpigmenten könn n diese Platten auch uni durchgefärbt hergestellt werden.

005182

- 1 Aus der DE-OS 26 33 711 sind bereits Beschichtungsmassen für dekorative Verbundplatten bekannt, wobei der Rücken mit einer Schicht aus einem inerten Füllstoff, einem nichtthermoplastischen Kleber und einem in Wasser lös5 lichen wärmehärtenden Harz in Form von Harnstofformaldehyd- oder Melaminformaldehydkondensaten beschichtet wird.
- Dariiber hinaus ist seit langem Kunstharzbeton bekannt,
 bestehend aus einer Mischung von trockenen Zuschlagstoffen wie Quarzkies, Quarzsand, Quarzmehl und einem
 Bindemittel auf Basis ungesättigter Polyester, Härter
 und Beschleuniger ggf. unter Zusatz von Styrol, wobei
 Mischungen von Zuschlagstoffen zu Bindemittel zwischen
 8:1 bis 12:1 üblich sind. Man hat auch bereits versucht,
 Fassadenplatten ein- oder zweischichtig aus einer Masse
 auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen oder Polymethacrylat und Füllstoffen herzustellen, wozu wir auf
 die DE-AS 21 55 232 verweisen.
- 20 Bei allen diesen bekannten Kunstharzsteinen bzw. Kunstharzbeton und hieraus hergestellten Bauteilen sind der Art der Dessinierung durch entsprechendes Einfärben der auszuhärtenden Massen Grenzen gesetzt.
- Der vorliegenden Anmeldung liegt die Aufgabe zugrunde, ein preiswertes Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Plattenauf Basis von härtbaren Kunststoffen mit entsprechenden mineralischen Füllstoffen zu schaffen, wobei insbesondere auch vielfältige Musterungsmöglichkeiten, wie sie aus der Keramikindustrie bekannt-sind, möglich sein sollen.

Die bekannte Herstellung von keramischen Formkörpern, wie Platten und Kacheln ist extrem energieintensiv und zeit-aufwendig.

Der Energiebedarf beginnt mit dem Trocknen der Tonmineralien, geht weiter über das Trocknen der z.B. stranggepreßten Platten zum eigentlichen Brennprozeß, und selbst die Dessinierung oder aber auch die abschließende Glasur benötigen noch extrem hohe Temperaturen über einen längen Zeitraum.

Die benötigten Temperaturen liegen zwischen 80 bis 100°C beim Vertrocknen der Formlinge und bis zu 1200°C, beim Brand. Hierbei sind Verweilzeiten von Stunden bis Tagen erforderlich.

Für diese Brennprozesse werden sehr große kostspielige Kammeröfen, Ringöfen oder Tunnelöfen verwendet.

15

10

Bisherige Keramikimitationen auf der Basis Kunststoff oder auch kunststoffbeschichteter andersartiger Unterlagen waren meist uni und konnten so vom Dessin und vor allem von den physikalischen Eigenschaftswerten her nicht genügen. Gravierend war dies z.B. bei den / Abriebswerten, wodurch diese Produkte z.B. als Boden-25 platten nicht eingesetzt werden konnten.

Ausgehend von den bekannten Verfahren löst die Erfindung die Aufgabe zum Herstellen keramikähnlicher Formkörper auf Basis von Kunststoffen durch die

30 folgenden Maßnahmen:

| | - 4 - |
|----|--|
| 1 | a) Herstellen einer rieselfähigen Masse durch homo- genes Vermischen von |
| | 3 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6 Gew% einer härt- baren Kunststoffmischung, |
| 5 | 0 bis 3 Gew% Ca-stearat, Zinkstearat oder Stearinsäure, |
| | O bis 5 Gew% Wasser, Alkohol oder Mischungen hiervon, |
| | 97 bis 85, vorzugsweise 96 bis 87 Gew% Füllstoffe |
| 10 | wie Quarzsand, Kreide, Schwerspat, Korund Schlacke o.dgl. bzw. Mischungen hiervon, |
| | b) Schütten der Masse in eine Form zu einem Grund- körper und Abpressen in der Form mit einem spezi- fischen Druck von 100 bis 500, vorzugsweise 200 |
| 15 | bis 400 kp/cm ² , |
| 20 | c) Entformen des Grundkörpers aus der Form, |
| | d) ggf. Härten des entformten Grundkörpers bei Tempe- raturen bis vorzugsweise 150°C, |
| 25 | e) Auftragen einer Dessinierungsschicht auf zumindest einen Teil einer Oberfläche des Grundkörpers aus einem farbmittelhaltigen ggf. härtbaren Lack, |
| 30 | f) Trocknen und ggf. Härten der Dessinierungsschicht sowie ggf. des nocht nicht gehärteten Grundkörpers bei Raumtemperatur bzw. erhöhten Temperaturen bis vorzugsweise 150°C, |
| | g) ggf. Aufbringen einer Kunstglasur aus einer härt- baren Harzzzusammensetzung und Aushärten der Kunst- glasur. |

1 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können keramikähnliche Formkörper auf Basis von Kunststoffen und mineralischer Füllstoffe hergestellt werden, die sowohl von der Möglichkeit der Musterung, Dessinierung 5 als auch von ihren mechanischen Werten, hier insbesondere die Festigkeitswerte, Abriebswerte und Witterungsbeständigkeit weitgehends den Formteilen aus Steinzeugkeramik entsprechen bzw. diese sogar in manchen Eigenschaften übertreffen. Insbesondere ist der Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 10 hergestellten keramikähnlichen Formkörper in der preiswerteren d.h. energiesparenden Verfahrensweise zu sehen als auch in der einfachen Handhabung der Verfahrensschritte, um zu dem gewünschten Produkt zu 15 gelangen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper weisen eine relativ hohe Biegefestigkeit auf, wodurch die Materialdicke geringer sein kann als bei Steinzeugkeramik, so daß neben Materialersparnis zugleich eine Gewichtsersparnis erzielt wird. Werden die Formkörper nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hingegen in gleicher Materialdicke wie entsprechende Keramikteile hergestellt, so weisen die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper eine höhere Festigkeit auf. Dies läßt sich besonders vorteilhaft dann zur Anwendung bringen, wenn Formkörper größerer Dimensionen hergestellt werden sollen, die größere Sicherheit bei der Handhabung während der Produktion und bei der späteren Anwendung bieten.

20

25

1 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen keramikartigen Formkörper sind im Prinzip drei Verfahrensabschnitte vorgesehen, nämlich die Herstellung des Grundkörpers, die Dessinierung bzw. Musterung und die Kunstglasur, d.h. der abriebfeste Überzug. Hierbei können Dessinierung und Überzug identisch sein.

Für den Grundkörper kommen infrage fast alle duroplastischen Kunststoffe, die extrem hoch mit Quarzsand und anderen mineralischen Füllstoffen und ggf. Pigmenten ver-10 mischt werden können. Besonders vorteilhaft lassen sich als härtbare duroplastische Kunststoffe Polyacrylate, Polyurethane, ungesättigte Polyesterharze, Polymethacrylate und Epoxydharze unter entpsrechendem Zusatz von Härtern und Beschleunigern und ggf. weiteren Hilfs-15 stoffen einsetzen. Die vorgenannten duroplastischen Kunststoffe haben den Vorteil, daß sie sich mit beliebigen Füllstoffen extrem hoch füllen lassen und dabei eine problemlose Verarbeitung zulassen, insbesondere ist das Herstellen der Grundkörper in offenen Formen durch Ein-20 füllen der Masse, Verdichten und ggf. Abpressen möglich sowie das Aushärten bei relativ niedrigen Temperaturen, d.h. geringem Energiebedarf und sogar bei Raumtemperatur.

Eine weitere Gruppe duroplastischer härtbarer Kunststoffe, die für die Herstellung des Grundkörpers in
Frage kommen, sind Kondensationsharze wie Melaminharze,
Harnstofformaldehydharze, Phenolformaldehydharze bzw.
Mischungen hiervon. Auch diese Kondensationsharze lassen
sich hoch mit Füllstoffen anreichern. Es lassen sich
auch u.a. die angeführten Harze mit anorganischen
Bindern kombinieren.

- 1 Die härtbare duroplastische Kunststoffmischung, die als organisches Bindemittel für den Grundkörper eingesetzt wird, hat je nach eingesetztem Kunststoff eine andere Zusammensetzung.
- Bei Verwendung von ungesättigten Polyesterharzen werden bevorzugt

96 bis 98 Gew.-% ungesättigtes Polyesterharz und

3 bis 1 Gew.-% Katalysator (Härter) und

10 2 bis 1 Gew.-% Beschleuniger und

ggf. weitere Hilfsstoffe wie Benetzungsmittel, Stabilisatoren, Farbmittel usw. eingesetzt.

Bei Einsatz von Polyacrylaten bzw. Polymethacrylaten besteht die härtbare Mischung aus

90 bis 95 Gew.-% Acrylaten,

10 bis 5 Gew.-% Härter (Peroxyde), sowie

ggf. ebenfalls weiteren Hilfsstoffen bzw. ohne Härter mittels Elektronenstrahlen einer Dosis von 2 bis 8 Mrad.

Bei Einsatz von Polyurethanen kann die härtbare Mischung bestehen aus

30 bis 80 Gew.-% Polyäther bzw. Polyolen,

70 bis 20 Gew.-% Isocyanaten.

25

20

Bei Einsatz von Epoxydharzen kann eine härtbare Mischung aus

50 bis 90 Gew.-% Epoxydharz,

50 bis 10 Gew.-% Amine, Polyamine bzw. Polyamidoamine, eingesetzt werden.

- Bei Einsatz von Kondensationsharzen für härtbare Mischungen werden bevorzugt folgende Zusammensetzungen gewählt:
 - 96 bis 100 Gew.-% Kondensationsharze, wie Melaminharz, Phenolformaldehydharze und

0 bis 4 Gew.-% Härter, wie Ammonchlorid, Salzsäure.

Für alle angegebenen härtbaren Kunststoffzusammensetzungen gilt, daß die angegebenen Gew.-% sich auf bestimmte Harze und Härtertypen bevorzugt beziehen und je nach Harz und Härterkombination sich andere optimale Gewichtsverhältnisse ergeben.

Da erfindungsgemäß nur geringe Mengen an Kunststoff
eingesetzt werden, wird vorgeschlagen, zur erleichterten
Herstellung einer homogenen Mischung derselben mit dem
Kunststoff verträgliche Lösungsmittel wie Wasser, Alkohol,
bzw. Mischungen hiervon in gewissen Mengen zuzusetzen.
Diese Lösungsmittel werden dann zum Teil zur Herstellung der rieselfähigen Masse wieder abgetrocknet
(verdunstet).

Als mineralische Füllstoffe werden bevorzugt Quarzsande, Kreide, Schwerspat, Korund, Schlacke, Basalt, Aluminium-hydroxyd und Mischungen hiervon eingesetzt. Es ist jedoch auch denkbar, weitere trockene Füllstoffe wie Marmorgranulat, Perlit, Blähton, und ggf. auch zerkleinerte Schaumstoffreste wie Acrylatschaum, Polyäthylenschaum, Polyvinylchloridschaum, Polyurethanschaum Phenolharzschaum, Polyesterschaum usw. als Füllstoff zuzusetzen. Bevorzugt hat der Füllstoff eine mehlige bis feinkörnige Beschaffenheit mit einer Korngröße von O bis 0,5 mm.

25

30

5

Aus wirtschaftlichen Überlegungen soll der Anteil an duroplastischen härtbaren Kunststoff im Grundkörper so gering wie möglich sein, wobei jedoch eine untere Grenze bei etwa 3 Gew.-% härtbare Harzmischung bezogen auf den Füllstoff liegt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Grundkörper mit ausreichender Festigkeit beispielsweise für das Anwendungsgebiet als Wandkachel oder Bodenplatte mit Dicken ab 2 mm hergestellt werden. Für die vorgesehenen Anwendungsgebiete sind Dicken der erfindungsgemäßen Formkörper von 30 mm als obere Grenze in der Regel anzusehen.

Ein wesentliches Verfahrensmerkmal der Erfindung ist darin zu sehen, daß rieselfähige, d.h. schüttfähige Mischungen hergestellt werden, die ein leichtes genaues Befüllen der Formen ermöglichen. Des weiteren haben die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Massen die Eigenschaft, nach dem Verpressen bereits ohne Aushärtung soviel Eigenfestigkeit dem Grundkörper zu verleihen, daß er – ohne Aushärtung – entformt werden kann. Damit ist ein wirtschaftlicher Fertigungs-prozeß möglich – während die Formen erneut gefüllt werden, beginnt im übrigen der Dessinierungsprozeß.

Eine besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Masse auf

Basis von Kondensationsharzen und ihre Herstellung besteht
aus

- 2 bis 4 Gew.-% einer härtbaren Kunststoffmischung auf Basis von Kondensationsharz.
- 1 bis 2 Gew.-% Ca-stearat, Zinkstearat oder Stearinsäure,
- 30
 1 bis 5 Gew.-% Wasser, Alkohol oder Mischungen hiervon
 96 bis 89 Gew.-% Füllstoff mit einer Korngröße unter
 0,5 mm

durch Mischen, Trocknen auf einen Restf uchtigkeitsgehalt von 1 bis 3 %, vorzugsweise 1,5 bis 2 % bei Temperaturen etwa zwischen 50 bis 80°C und Sieben mit einer Maschenweite unter 0,8 mm h rgestellt wird.

- 1 Um mit dem erfindungsgemäßen Verfahren keramikähnliche Formkörper in beliebigen wiederholbaren Musterungen herstellen zu können, ist die Möglichkeit der Dessinierung des Grundkörpers und die anzuwendenden Dessinierungsver-5 fahren sowie die einzusetzenden Farbmittel bzw. Farblacke von besonderer Bedeutung. Obgleich es möglich ist, bereits den Grundkörper durch entsprechende Pigmentierung durchgehend oder ggf. marmoriert einzufärben, liegt der wesentliche Dessinierungsschritt im Aufbringen einer farbmittel-10 haltigen Dessinierung auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Grundkörpers und zwar entweder auf den bereits gehärteten oder auf den noch nicht gehärteten Grundkörper. Für das Aufbringen der Dessinierungsschicht können bekannte Verfahren, insbesondere das Spritzen, Drucken, 15 Siebdrucken, Tropfen, Gießen, Tauchen und auch Kombinationen dieser Verfahren und ein- oder mehrfache Aufträge angewendet werden. Beispielsweise kann in einem ersten Verfahrensschritt im Siebdruckverfahren ein Farbfilm aufgebracht werden und hierauf nach dessen Trocknung eine 20 zweite Lackfarbe punktuell aufgespritzt werden, die durch Inselung eine entsprechende Musterung bewirkt. Es ist auch möglich, Farblacke zu wählen, die in der Pigmentierung und Viskosität so eingestellt sind, daß Farbpigmente nach dem Auftragen der Lackschicht auf den Grundkörper 25 ausschwimmen und auf diese Weise eine entsprechende Farbvariierung ergeben. Auch Mischeffekte mit mehreren Farblacken und Stotterspritzen etc. sind anwendbar, um entsprechende Dessins zu erzielen.
- 30 Im Prinzip sind zum Herstellen der Dessinierungsschicht auf dem Grundkörper alle bekannten Lacke einsetzbar, wobei zur Pigmentierung sowohl anorganische als auch organische Farbmittel Verwendung finden können. Vorteilhaft ist, daß für das erfindungsgemäße Verfahren keinerlei Ansprüche im Hinblick auf Hochtemperaturbeständigkeit der

1Farbmittel gestellt werden, im Gegensatz zur Farbgebung und Dessinierung von keramischen Formkörpers, bei denen die Pigmente den nachfolgenden Brennvorgängen Stand halten bzw. angepaßt sein müssen. Es können daher schlicht 5Farbmittel für das erfindungsgemäße Verfahren mit geringen Temperaturfestigkeit bis zu 200°C eingesetzt werden.

- Für die Farblacke sind 100 %ige, also lösungsmittelfreie 10 Lacke einsetzbar ebenso wie Lacke, die nur einen Fest-körpergehalt von 5 % aufweisen und im übrigen Lösungsmittel enthalten. Die einzustellenden Viskositäten der Lacke richten sich hierbei ganz nach dem gewünschten Effekt und den Erfordernissen des Auftragsverfahrens.
- 15 Übliche Viskositäten des Lackes liegen zwischen 14 und 180 Sekunden Auslaufzeit aus dem DIN-Becher mit einer 4 mm Düse. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden Naßauftragsgewichte der Farblacke je nach Dessinierung zwischen 5 g/m² und 200 g/m² bevorzugt vorgesehen.
- Die Farblacke können in ihrer Zusammensetzung so aufgebaut sein, daß sie physikalisch trocknen, chemisch- oder auch strahlenhärtbar sind. Als Bindemittelsysteme für die Lacke können beispielsweise Verwendung finden: Polyvinylalkohol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, ungesättigte Polyester, Epoxidharze, Acrylate, Harnstoff, Melamin, Alkydharze u.a.

Geeignete Farbmittel sind sowohl anorganische als auch organische Pigmente und lösbare organische Farbstoffe.

Als Lösungsmittel für die Farblacke kommen ggf. in Frage: Wasser, Alkohole, Ester, Ketone, Aromaten, Chlorkohlen-wasserstoffe, Glykole u. a.

1 Ein weiteres erfindungswesentliches Merkmal zum Herstellen keramikähnlicher Formkörper auf Basis härtbarer Kunststoffe, hochgefüllt mit mineralischen Füllstoffen, ist die Herstellung einer Kunstglasur, dh. entsprechend 5 der bei Keramik vorhandenen Glasur. Die erfindungsgemäße Kunstglasur hat die Aufgabe, eine ausreichende Härte und Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und ggf. Witterungsbeständigkeit zu erbringen und eine rationelle Fertigung zu ermöglichen. Der Glanzgrad der Kunstglasur 10 ist von hochglänzend bis matt variierbar, wobei die Kunstglasur auch strukturiert sein kann.

Bei dem bekannten Verfahren zum Herstellen von Kunstharzen mit einem Lacküberzug wird dieser Lacküberzug zuerst in die Form gebracht und danach der Kunststein bzw. Kunstbeton in die Form gegossen. Das erfindungsgemäße Verfahren unter Dessinierung der Oberflächen der herzustellenden Formkörper geht hiervon einen völlig anderen Weg. Für die Kunstglasur des erfindungsgemäßen Verfahrens finden insbesondere härtbare Harzzusammensetzungen 20 auf Basis von Acrylaten, Methacrylaten, Polyurethanen, Polytiol/en-Systemen bzw. Organopolysiloxanen und ggf. Mischungen Verwendung. Je nach Art der Kunstglasur kann diese lösungsmittelhaltige oder auch lösungsmittelfrei sein, wobei sich dies auch nach der Auftragsmenge und der 25 Art des Aufbringens der Kunstglasur auf die dessinierten Grundkörper richtet. Für das Aufbringen der Kunstglasur bieten sich insbesondere das Gießen, Tauchen, Drucken, Walzen und Spritzen an, wobei Auftragsgewichte der Kunstglasur zwischen 20 bis 150 g/m² bevorzugt werden. Bevor-30 zugt werden für die Kunstglasur strahlenhärtende Harzzusammensetzungen wegen der relativ kurzen Härtungszeit. Hierbei können sowohl mittels UV-Strahlen als auch mittels Elektronenstrahlen härtbare Systeme eingesetzt werden.

1 Beispielsweise können mittels UV-Strahlen härtbare Überzüge, auch mit Mattierungseffekt, wie sie in der DE-OS 30 06 960 ausführlich beschrieben sind, für das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen keramikähnlicher 5 Formkörper verwendet werden.

Kunstglasurüberzüge auf Basis von Acrylharzen können folgende Zusammensetzung aufweisen:

10 bis 60 Gew.-% Acrylate, Methacrylate, modifizierte
Acrylharze

90 bis 10 Gew.-% Lösungsmittel, wie Toluol, Methyliso-O bis 30 Gew.-% Härter, wie Isocyanate, Peroxyde.

Für Kunstglasurüberzüge auf Basis von modifizierten Acrylaten können Zusammensetzungen aus z.B.

100 Gew.-Teile Epoxyacrylat,

200 Gew.-Teile tetraoxäthyliertes Trimethylolpropantriacrylat

100 Gew.-Teile Hexandioldiacrylat

20 10 Gew.-Teile Dimethylketal

o.dgl. eingesetzt werden.

Eine vorteilhafte Variante des Herstellens von keramikähnlichen Formkörpern, beispielsweise für Wand- oder

- 25 Bodenplatten weisen die kennzeichnenden Merkmale gem. Patentanspruch 12 auf. Hierbei wird aus einer rieselfähigen Masse, beispielsweise nach Patentanspruch 8 ein Grundkörper hergestellt und verdichtet und anschließend bei relativ niedrigen Temperaturen gehärtet. Die Härtungszeit
- 30 liegt zwischen 2 bis zu 180 Min. und richtet sich auch nach der Dicke des Grundkörpers. Es ist möglich die Härtung in zwei Stufen, bei zuerst niedriger, ca. 80°C Temperatur, danach bei höherer Temperatur, z.B. 140°C durchzuführen. Von Vorteilist, daß wegen der niedrigen Härtungstempera-

35turen nur geringe Energiemengen verbraucht werden und

- darüber hinaus keine hohen Ansprüche an die Temperaturfestigkeiten der eingesetzen Materialien für den Grundkörper gestellt werden.
- Danach kann dessiniert werden, wobei die aufgetragene Lackschicht anschließend ebenfalls bei relativ niedrigen Temperaturen getrocknet und gehörtet wird, wobei sich die Härtung nach dem verwendeten Farblacksystem richtet, bevorzugt werden lufttrockende Farblacksysteme. Abschließend
- 10 kann die Kunstglasur aus einer härtenden Harzzusammensetzung aufgebracht werden, wobei bevorzugt strahlenhärtbare Harzzusammensetzungen auf Basis von Acrylaten oder modifizierten Acrylaten eingesetzt werden, die insbesondere mittels UV-Strahlen oder auch mittels Elektronenstrahlen
- 15 gehärtet werden können in relativ kurzer Zeit. Die so hergestellten Formkörper mit Dessinierung und Glasur weisen hohe Abriebfestigkeit, hohe Festigkeit und aufgrund der Harzanteile eine gewisse Biegefestigkeit auf, die sie beispielsweise gegenüber normalen Keramikteilen bevorteilen.
- 20 Es ist auch möglich, verschieden eingefärbte rieselfähige Massen einzusetzen und nacheinander oder gleichzeitig mittels Schablone einen bereits dessinierten Grundkörper herzustellen, siehe Patentanspruch 13. Auf diesen Grundkörper muß dann nur noch eine Kunstglasur aufgebracht
- 25 werden, wobei Grundkörper und Kunstglasur ggf. gleichzeitig ausgehärtet werden.

Der Zusatz von geringen Mengen insbesondere von Calziumstearat, Zinkstearat oder Stearinsäure zu der für den Grund30 körper zu verarbeitenden Masse bewirkt überraschenderweise
ein Versiegeln der Poren des verpreßten und ggf. ausgehärteten Grundkörpers, so daß bei der nachfolgenden Dessinierung bzw. Aufbringen einer Kunstglasur weniger Lack
bzw. Harz benötigt wird, da dieses nicht mehr so tief in
35 den Grundkörper eindringt.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit sehr geringen Anteilen von härtbarem duroplastischem Kunststoff im Grundkörper, wodurch sich ein sehr preiswertes Produkt ergibt, und das zudem die Möglichkeit bietet, den Grund-5 körper vor dem Aushärten kalt zu entformen und ohne Form auszuhärten. Damit können die für die Herstellung der Grundkörper benötigten Formen sehr schnell dem Produktions prozeß wieder zugeführt werden und sind nicht auch während dermrelativ langen Verweilzeit zum Aushärten der Grund-10 körper dem Produktionsprozeß entzogen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der für den Grundkörper gewählten Materialzusammensetzung ist es dennoch möglich, den noch nicht ausgehärteten Grundkörper zu entformen, wobei er bereits die notwendige Steifigkeit und Festigkeit 15 aufweist, um ein Zerbröckeln zu verhindern. Im Durchschnitt werden für ausgehärtete Grundkörper ohne Lackschicht bzw. Kunstglasur bereits bei einer Plattendicke von 6 mm Biegefestigkeiten von 35 N/mm² und mehr erreicht. · Bei dickeren Platten ist die Biegefestigkeit entsprechend 20 höher.

Verfahren kann auch in der Weise abgewandelt werden, daß die Dessinierung nicht nach dem Aushärten des Grundkörpers sondern vor seiner Aushärtung vorgenommen werden kann. In jedem Fall kann der Farblack, je nach gewählter Zusammensetzung in den noch porösen Grundkörper eindingen, so daß nicht nur oberflächliche Farbaufträge erzielt werden. Bei den noch nicht ausgehärteten Grundkörpern ergibt sich darüber hinaus je nach Zusammensetzung des Farblackes und der gewählten Farben, das zusätzlich zu dem mechanischen Eindringen des Farblackes in die Poren des Grundkörpers auch ein Migrieren der Farbmittel aus dem Farblack in den Grundkörper bzw. desser Kunststoffbestandteile stattfindet und damit eine weit rurchfärbung desselben erfolgt. Dieses Verfahren ist im

Formkörpern, z. B. Platten, herzustellen.

- 1 Wesentlich für die vorgenannten Verfahren unter Anwendung des Kaltentformens der noch nicht ausgehärteten Grundkörper aus den Formen ist das Abpressen derselben mit bestimmtem spezifischem Druck. Für das Abpressen können 5 beispielsweise Preßstempel verwendet werden, die ggf. auf ihrer Oberfläche strukturiert sind und auf diese Weise können auch in einer Oberfläche des Grundkörpers beim Verpressen in der Form Strukturen erzeugt werden. Auf diese Weise ist es beispielsweise möglich, schiefer10 artige Strukturen oder auch andere Strukturen auf den
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können besonders vorteilhaft keramikähnliche Formkörper wie Platten für Boden-, Wand- und Deckenbeläge, Geschirr wie Töpfe, Teller und Vasen, Blumenkästen, Fensterbänke, Fassaden-platten, Tischplatten, Badewannen, Waschbecken, Dachziegel o.dgl. hergestellt werden.

20

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können u. a.
Platten für Boden- und Wandbeläge an Stelle von Keramikkacheln hergestellt werden. Die Platten können Abmessungen
von 20 x 20 bis 100 x 100 cm und beliebige Gestalt wie
25 quadratisch, rechteckig, dreieckig, sechseckig, oval oder
andere bekannte Formen aufweisen.

Für die Farbgebung der Masse für den Grundkörper kommen insbesondere anorganische, Metalloxyd-Pigmente wie Titandioxyd, Eisenoxyd, Chromoxyde sowie Ruß und auch

1 organische Farbmittel zum Einsatz.

In der beigefügten Zeichnung ist schematisch der Aufbau eines Formkörpers gem. der Erfindung im Querschnitt dar-5 gestellt.

Der plattenförmige Grundkörper 1 nach Fig. 1 ist auf einer seiner Oberflächen partiell mit der Dessinierungsschicht 2, beispielsweise einem Farblack versehen, und abschließend mit der Kunstglasur 3 überzogen.

Bei dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 ist der plattenförmige Grundkörper 1 auf einer seiner Oberflächen durchgehend mit der Farblackschicht 2 dessiniert und hierüber die Kunstglasur 2 aufgebracht, die oberflächig profiliert 15 ist.

Nachfolgend werden Beispiele zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegeben:

20 Beispiel 1

10

Das Herstellen einer Platte mit Schieferstruktur als Boden-, Wand-, Fassadenplatte. In einem Henschelmischer werden die nachfolgenden Rezepturbestandteile zu einer homogenen rieselfähigen Masse gemischt und in eine Form 25 gefüllt, dann abgepreßt, wobei auf einer Oberfläche des hergestellten plattenförmigen Grundkörpers eine Schieferstruktur abgebildet wird:

337 Gew.-Teile Basaltmehl

300 Gew.-Teile Quarzsand 0,3 bis 0,7 mm Ø

300 Gew.-Teile gemahlene Kraftwerksschlacke

53 Gew.-Teile ungesättigtes Polyesterharz,

Leguval N 50 von BAYER AG

0,5 " Cobalt-octoat-Beschl uniger (1 %ig in Styro)

35 1,0 " Methyläthylketonperoxyd

- Der spezifische Druck während des Pressens des Grundkörpers beträgt 350 kp/cm². Der Grundkörper wird nach dem Pressen entformt und dann in einen Wärmekanal mit 80°C Temperatur gebracht und während 45 Minuten hier ausge-
- härtet. Der ausgehärtete Grundkörper kann nunmehr dessiniert werden oder aber auch direkt mit einer Kunstglasur
 versehen werden, beispielsweise beidseitig bespritzt und
 nach dem Trocknen und Aushärten der Kunstglasur verpackt
 werden. Für das Beispiel wird folgende Zusammensetzung für
 die Kunstglasur gewählt:
 - 30 Gew.-Teile Polymethylmethacrylat,
 Degalan LP 64/12 von Degussa
 - 3,5 Gew.-Teile Zitronensäure
- 15 0,2 Gew.-Teile Silikon-Öl
 - 25 Gew.-Teile Methyläthylketon
 - 25 Gew.-Teile Toluol
 - 15,3 Gew.-Teile Xylol
 - 2,0 Gew.-Teile Aerosil als Mattierungsmittel

20

Beispiel 2

Es werden

- 5 Gew.-Teile Phenolformaldehydharz (Feststoffanteil)
- 35 Gew.-Teile Quarzsand Type F 31 (Korngröße 0,08 0,5 mm)
 der Quarzwerke Frechen
 - 60 Gew.-Teile Quarzmehl W 8 (Korngröße 0 bis 0,1 mm) der Quarzwerke Frechen
 - 1 Gew.-Teile Calziumsvearat
- 3 Gew.-Teile Wasser-Alkohol 1:1 (Äthanol, Isopronanol)

gemischt und während einigen Minuten auf einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 2 % bei 50 bis 80°C getrocknet, gesiebt mit Maschenweite 0,6 mm und als ri selfähige Masse
erhalten. Diese wird in Formen von 50 x 50 cm abgefüllt
und mit einem spez. Druck von 400 kp/cm² zu 6 mm dicken

1 Platten verpreßt, danach kalt entformt und in zwei Stufen bei 80°C und 140°C je 1 Stunde ausgehärtet. Die erhaltene Platte hatte bereits eine Biegefestigkeit von 40 N/mm². Nach der Entformung werden auf die Platte im Walzengieß5 verfahren folgende Farblacke aufgegossen und mittels einer

5 verfahren folgende Farblacke aufgegossen und mittels einer 250 KV Elektronenstrahlanlage bei 2,5 Mrad ausgehärtet:

100 Gew.-Teile Epoxiacrylat

150 Gew.-Teile Trimethylolpropantriacrylat

150 Gew.-Teile Hexandioldiacrylat

16 Gew.-Teile Titandioxyd

Die erhaltene Platte weist eine sehr glatte hochglänzende weiße Oberfläche auf.

15 Es ist auch möglich, auf die entformte ausgehärtete Platte mittels Siebdruck ein Dekor aufzubringen, wobei der die Farbmittel enthaltende Lack zugleich die Kunstglasur bildet, bei Raumtemperatur aushärtet und die folgende Zusammensetzung aufweist:

20

30 Gew.-Teile Polymethylmethacrylat

3,5 " " Zitronensäureester

0,2 " " Silikon-Öl

25 25 " " Methyläthylketon

25 " " Toluol

15,3 " " Xylol

2,0 " " Aerosil

5,0 " " Farbpigmente u. Farbstoffe:

Eisenoxid rot und Anthrachinon blau

1 Beispiel 3

Die nachfolgenden Materialien werden homogen vermischt, gesiebt und in einer ölhydrailischen Presse bei Raumtemperatur zu 200 x 300 mm großen Platten einer Dicke von 7 mm abgepreßt.

60 Gew.-Teile ungesättigtes Polyesterharz

Leguval W 41 von Bayer

1,2 " Methyläthylketonperoxid

10 1,1 " Cobaltoctoat-Beschleuniger (1 % in Styrol)

500 " Quarzmehl W 10)

440 " Quarzsand H 32) Quarzwerke Frechen

Der spezifische Druck beim Abpressen beträgt 3500 N/cm². 15 Die Platten werden entformt und bei 80°C ausgehärtet.

Der so erhaltene plattenförmige Grundkörper wird mit einer Rundläuferanlage mehrfarbig im Wolkenmuster dessiniert und anschließend getrocknet bei 80°C. Hierbei wird ein Farblack enthaltend

20

3 Gew.-% Acrylharz

7 Gew.-% PVC-PVA-Copolymeres

5 Gew.-% Farbpigment

85 Gew.-% Lösungsmittel, wie Äthylglykolacetat oder 25 Toluol oder MIBK.

eingesetzt.

Für die Kunstglasur wird eine härtbare Harzmischung aus:

100 Gew.-Teile Urethanacrylat

100 Gew.-Teile tetraoxäthyliertes Trimethylolpropantriacrylat

100 Gew.-Teile Trimethylolpropantriacrylat

90 Gew.-Teile Hexandioldiacrylat

im Gießverfahren auf den Grundkörper aufgetragen und mitttels einer 250 kV-Elektronenstrahlanlage mit einer Dosis von 2 Mrad gehärtet.

5 Beispiel 4

10

Nach intensivem Mischen lassen sich mit den folgenden Rezepturbestandteilen Platten analog Beispiel 3 abpressen.

34 Gew.-Teile Melaminharz Madurit VMW 3818)

26,5 " Melaminharz Madurit MF 900)Fa. Hoechst

475 " Quarzsand F 31

475 " Calcilit 100

Die entformten Platten, deren Festigkeit eine Manipulation zuläßt, werden zuerst 1 Stunde bei 80°C getrocknet und anschließend bei 140°C 1 Stunde ausgehärtet. Nach diesem Prozeß erreicht man bei einer 7 mm dicken Platte eine Biegefestigkeit von 50 N/mm². Danach wird der so hergestellte ausgehärtete plattenförmige Grundkörper mittels Siebdruck mit Siebdruckfarben der Firma Marabu (Maragloss GO) dessiniert.

Auf die so erhaltenen dessinierten Platten wird im Walzengießverfahren eine Kunstglasur folgender Zusammensetzung aufgegossen und mittels 2 UV-Lampen einer Leistung von 25 80 W/cm bei einer Geschwindigkeit von 4 m/Min. gehärtet:

- 100 Gew.-Teile Urethanacrylat
- 100 Gew.-Teile tetraoxäthyliertes Trimethylolpropantriacrylat
- 30 Gew.-Teile Trimethylolpropantriacrylat
 - 90 Gew.-Teile Hexandioldiacrylat
 - 20 Gew.-Teile Photoinitiator (Darucure 1173).

1 Beispiel 5

Eine wie folgt zusammengesetzte Masse aus

33,4 Gew.-Teile Melaminharz Madurit VMW 3818, Fa. Hoechst

35,8 Gew.-Teile Phenolharz T 777 Dynamit Nobel AG

520 Gew.-Teile Quarzsand F 32 Quarzwerke Frechen

430 Gew.-Teile Quarzmehl W 8 Quarzwerke Frechen

10 Gew.-Teile Zn-Stearat

30 Gew.-Teile H₂O/C₂H₅OH (1:1)

10

wird homogen vermischt, dann auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 % getrocknet, gesiebt und in einer Spindelpresse mit einem spezifischen Druck von 4000 N/cm² zu 5 mm dicken und 300 x 300 mm großen Platten verpreßt.

- Pro Minute lassen sich 20 Platten pressen und ausstoßen. Die Platten werden in einem Wärmekanal bei 80 bis 100°C getrocknet und bei 140°C ausgehärtet. Die Durchlaufzeit durch den Kanal beträgt 2 Stunden, wobei die Temperaturstufen jeweils die halbe Verweilzeit einnehmen.
- 20 Eine Dessinierung dieses Grundkörpers kann analog zu Beispiel 4 vorgenommen werden.

25

30

Troisdorf, den 26. 10. 1981 0Z 80079 MG/Bd

1 Patentansprüche

5

10

15

20

- 1. Verfahren zum Herstellen von dessinierten Formkörpern wobei ein Grundkörper aus einer härtbaren Masse auf Basis von duroplastischen Kunststoffen ggf. mit Härtern oder in Kombination mit anorganisch härtenden Systemen, inerten Füllstoffen, sowie ggf. Beschleunigern, Farb
 - mitteln und weiteren Hilfsstoffen durch Formpressen hergestellt wird und ggf. mit einer Oberflächenschicht aus einem härtbaren Lackharz versehen wird,
 - gekennzeichnet durch die Maßnahmen:
 - a) Herstellen einer rieselfähigen Masse durch homogenes Vermischen von
- 3 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6 Gew.-% einer härtbaren Kunststoffmischung,
 - O bis 3 Gew.-% Ca-stearat, Zinkstearat oder Stearinsäure,
 - O bis 5 Gew.-% Wasser, Alkohol oder Mischungen hiervon.
 - 97 bis 85, vorzugsweise 96 bis 87 Gew.-% Füllstoffe wie Quarzsand, Kreide, Schwerspat, Korund, Schlacke o.dgl. bzw. Mischungen hiervon,
- b) Schütten der Masse in eine Form zu einem Grundkörper und Abpressen in der Form mit einem spezifischen Druck von 100 bis 500, vorzugsweise 200
 bis 400 kp/cm²,

- c) Entformen des Grundkörpers aus der Form,
- d) ggf. Härten des entformten Grundkörpers b i Temperaturen bis vorzugsweise 150°C.

- e) Auftragen einer Dessinierungsschicht auf zumindest einen Teil einer Oberfläche des Grundkörpers aus einem farbmittelhaltigen ggf. härtbaren Lack,
- f) Trocknen und ggf. Härten der Dessinierungsschicht sowie ggf. des nocht nicht gehärteten Grundkörpers bei Raumtemperatur bzw. erhöhten Temperaturen bis vorzugsweise 150°C,
- 5) ggf. Aufbringen einer Kunstglasur aus einer härtbaren Harzzzusammensetzung und Aushärten der Kunstglasur.
 - 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Füllstoffe mit einer Korngröße von 0 bis 0,5 mm eingesetzt werden:
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die härtbare Kunststoffmischung für den Grundkörper
- 96 bis 98 Gew.-% ungesättigte Polyesterharze
 3 bis 1 Gew.-% Härter
 2 bis 1 Gew.-% Beschleuniger
 enthält.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich25
 net, daß die härtbare Kunststoffmischung für den Grundkörper

30 bis 80 Gew.-% Polyäther bzw. Polyol 70 bis 20 Gew.-% Isocyanat

30 enthält.

- 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die härtbare Kunststoffmischung für den Grundkörper
- 90 bis 95 Gew.-% Polyacrylat bzw. Polymethacrylate
 10 bis 5 Gew.-% Härter, wie Peroxyde
 enthält.

- 16. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die härtbare Kunststoffmischung für den Grundkörper
- 50 bis 90 Gew.-% Epoxydharz 50 bis 10 Gew.-% Amine, Polyamidoamine bzw. Polyamine enthält.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet daß die härtbare Kunststoffmischung für den Grundkörper 96 bis 100 Gew.-% Kondensationsharz wie Melaminharz,
 Phenolformaldehydharz, Harnstofformaldehydharz bzw. Mischungen hiervon und

0 bis 4 Gew.-% Härter enthält.

- 208. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet daß eine rieselfähige Masse aus
 - 2 bis 4 Gew.-% einer härtbaren Kunststoffmischung auf Basis von Kondensationsharz,
- 1 bis 2 Gew.-% Ca-stearat, Zinkstearat oder Stearinsäure,
 - 1 bis 5 Gew.-% Wasser, Alkohol oder Mischungen hiervon 96 bis 89 Gew.-% Füllstoff mit einer Korngröße unter 0,5 mm
- durch Mischen, Trocknen auf einen Restfeuchtigkeitsgehalt von 1 bis 3 %, vorzugsweise 1,5 bis 2 % bei .
 Temperaturen etwa zwischen 50 bis 80°C und Sieben mit einer Maschenweite unter 0,8 mm hergestellt wird.

- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Oberfläche des plattenförmigen Grundkörpers beim Verpressen in der Form strukturiert wird.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß für die Dessinierungsschicht Lacke mit bis zu 100 Gew.-% Feststoffanteilen aus Bindemitteln, Farbmitteln, üblichen Hilfsstoffen nach bekannten Verfahren wie Spritzen, Drucken, Siebdrucken, Tropfen, Gießen, kombinierten Verfahren ein- bzw. mehrfach mit einem Naßauftragsgewicht zwischen 5 und 200 g/m² auf den Grundkörper aufgebracht werden, wobei für die Lacke sowohl physikalischtrocknende, chemischhärtende oder strahlenhärtbare Bindemittelsysteme verwendet werden.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunstglasur härtbare Harzzusammensetzungen auf Basis von Acrylaten, Methacrylaten, Polyurethanen, Polythiol/en-Systeme bzw. Organopolysiloxane oder Mischungen hiervon verwendet werden, die durch Walzen, Tauchen, Drucken, Gießen oder
 Spritzen mit einem Auftragsgewicht von 20 bis 150 g/m²
 aufgetragen wird und durch UV- oder ES-Strahlen chemisch oder durch Lufttrocknung härtbar ist.
- 12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine rieselfähige Masse von Melaminharzen, HarnstoffFormaldehydharzen und/oder Phenolformaldehydharzen in eine Form geschüttet und zu einem Grundkörper einer Dicke von 2 bis 30 mm verpreßt wird, danach der ver-

preßte Grundkörper kalt entformt und dann ein farbmittelhaltiger härtbarer Lack auf eine Oberfläche des Grundkörpers aufgetragen wird, wobei der Lack sowohl in die Poren des Grundkörpers eindringt als auch in den Grundkörper migrieren kann, danach bei erhöhten Temperaturen vorzugsweise zwischen 60 und 130°C während einer Zeitdauer bis ca. 2 Stunden der Grundkörper mit Lackschicht gehärtet wird, dann eine ggf. härtbare transparente Harzzusammensetzung auf die Lackschicht des Grundkörpers aufgebracht und bei erhöhten Temperaturen getrocknet und gehärtet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß unterschiedlich eingefärbte rieselfähige Massen nacheinander oder gleichzeitig mittels Schablone in eine Form geschüttet und zu einem Grundkörper verpreßt werden.



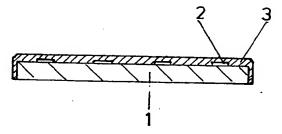


Fig. 1

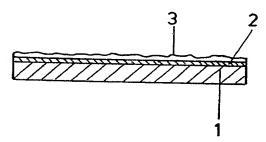


Fig.2

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0.0.5 1 8.2 41

EP 81 10 9215

| | EINSCHLÄ | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) | | |
|------------|---|---|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokumen maßgeblichen Teile | its mit Angabe, soweit erforderlich, der | betrifft Anspruch | |
| A | FR - A - 1 357 | 110 (H. GAMARD) | C 04 B 41/32 25/02 B 05 D 5/06 | 2 |
| A | FR - A - 2 259 | 070 (P.L.L. LEBOZEC | | |
| A | FR - A - 2 206 | 426 (P. PEROLINI) | | |
| A | FR - A - 2 372 | 028 (CORDI) | | |
| | | | | |
| | ٠. | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) | |
| | | | C 04 B 41/00 25/00 27/00 |)) |
| | | | 39/00 B 05 D 5/00 |) |
| | | | | |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEN | ITE |
| | | | X: von besonderer Bedeutu allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutu Verbindung mit einer and Veröffentlichung derselb Kategorie A: technologischer Hinterg. O: nichtschriftliche Offenba P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde gende Theorien oder Grusätze | ng in deren een rund rung lie- und- |
| | | | E: älteres Patentdokument, jedoch erst am oder nach Anmeldedatum veröffent worden ist D: in der Anmeldung angefü Dokument L: aus andern Gründen ang führtes Dokument 8: Mitglied der gleichen Pat | n dem ilicht ührtes je- |
| X | Der vorliegende Recherchenb | pericht wurde für alle Patentansprüche erst | familie, übereinstimme Dokument | endes |
| Recherche | nort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| EPA form 1 | Den Haag 503.1 06.78 | 09-02-1982 | DAELEMAN | |